第45卷 第6期
2022年11月

干旱区地理
ARID LAND GEOGRAPHY

Vol. 45 No. 6
Nov. 2022

冻融干湿交替下灰绿板岩矿质元素释放特征及释放模型

王 洁[1]， 李王成[1,2,3]， 穆 敏[1]， 董亚萍[1]

（1. 宁夏大学土木与水利工程学院，宁夏 银川 750021；2. 旱区现代农业水资源高效利用教育部工程研究中心，宁夏 银川 750021；3. 省部共建西北土地退化与生态恢复国家重点实验室，宁夏 银川 750021）

摘 要：针对宁夏中部干旱带压砂地土壤肥力下降、灰绿板岩矿质元素淋溶释放规律不明等问题，通过室内模拟灰绿板岩冻融干湿循环交替试验，采用修正的Elovich方程、抛物线方程、双常数速率方程、一级动力学方程对各矿质元素的累积释放曲线进行拟合，研究不同粒径板岩在冻融干湿循环作用下的释放动力学特征及最优动力学方程。结果表明：两种粒径灰绿板岩淋溶液中矿质元素淋溶总量随循环次数增大而增大，1 cm粒径灰绿板岩矿质元素累积淋溶总量、淋溶速率在不同循环次数下均大于3 cm粒径。灰绿板岩矿质元素淋溶释放是多因素共同控制的物理、化学过程，其释放过程可大致分为快速反应阶段和反应趋于平衡阶段；压砂地土壤中Ca、K、Mg、P元素的供给量运用修正的Elovich方程预测结果较好，抛物线方程更适用于描述S元素的释放规律。研究结果可为宁夏中部干旱带旱作农田土壤肥力调控提供决策参考。

关 键 词：冻融干湿作用；灰绿板岩；矿质元素；淋溶释放

文章编号：1000－6060(2022)06－1795－10(1795～1804)

灰绿板岩为宁夏中部干旱带压砂常采用的砾石[1]，将其覆于当地砂壤土上可对土壤起到蓄水保墒、增温、压碱等作用[2-4]。随着当地种植结构的改变及压砂年限的增长，土壤肥力下降[5]、砂地“老化”、丢弃砂田面积增大[6]等问题日益凸显，目前关于压砂地的研究大多集中于土壤水盐调控、土壤结构组成、有机质含量等方面[7-9]，而对砂地表面灰绿板岩在经过降水、灌溉等多年的冻融干湿往复循环作用下的内部矿质元素淋溶释放特征及释放动力学模拟研究却鲜有报道。

岩石在风化过程中其元素的淋溶释放受理化性质、环境等因素的影响，岩石处在不同环境中元素释放均有所差异[10-11]。有研究表明长白山森林景观条件下Sr、P、Ca、Na元素的淋溶过程较明显[12]，而在南方喀斯特地貌地区Mg等活动性较强的元素易发生淋溶[13]；灰绿板岩在不同补水量水平下Mn、Fe、Ba、Cl、Na、Si元素淋溶量存在差异[14]；煤层围岩中Cd元素在冻融条件下的释放较降雨淋溶条件下更容易，元素的淋溶释放受粒径大小的影响[15]。还有部分学者对元素的释放动力学过程进行了研究，王继纲等[16]采用Elovich方程和Freundlich修正式较好的描述酸性条件下Cu、Zn的动力学释放过程；黎晓霞等[17]用双常数速率方程较好地描述有机酸草酸降解海洋疏浚物中重金属Cr的动力学过程。综上，关于元素淋溶的研究大多集中在湿润地区或岩石长期处于湿润状态下的淋溶规律，极少关注于西北冻融干湿交替环境下的元素淋溶规律；关于元素淋溶释放动力学的研究多以重金属元素为主，较少研究矿质元素或全元素的释放动力学过程。

岩石长期处在富含O_2、CO_2和水等的环境中易使岩石内部孔隙增大、矿物成分溶解，矿质元素淋溶释放[18-21]，进而直接影响土壤的营养结构。灰绿板岩在风化过程中元素的淋溶规律及其淋溶释放过程是否影响当地土壤肥力、改变土壤结构等问题

收稿日期：2022-03-11； **修订日期**：2022-04-16
基金项目：国家自然科学基金(52169010,51869023)；宁夏自然科学基金重点项目(2021AAC02008)；宁夏重点研发计划项目(引才专项)(2019BEB04029)；宁夏高等学校一流学科建设资助项目(NXYLXK2021A03)；宁夏重点研发计划项目(2019BEH03010)资助
作者简介：王洁(1996-)，女，硕士研究生，主要从事农业水资源高效利用方面的研究. E-mail: 1247502980@qq.com
通讯作者：李王成(1974-)，男，博士，教授，主要从事旱区节水灌溉理论与技术等方面的研究. E-mail: liwangcheng@126.com

尚不明确。鉴于此,本研究选择压砂地灰绿板岩为研究对象,通过室内模拟冻融干湿循环试验,探讨不同粒径、循环次数对灰绿板岩矿质元素淋溶释放的影响并建立矿质元素在水岩作用下的释放动力学模型,对摸清压砂地灰绿板岩元素的迁移淋溶规律、压砂地生态修复和可持续发展具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 试验设计

试验样品选择当地压砂的灰绿板岩。聘请当地村民在雨水冲击河道中利用钢卷尺手动挑选直径为1 cm、3 cm的灰绿板岩带回实验室,并用蒸馏水冲洗样品去除表面杂质。

本研究依据《SL_T264-2020水利水电工程岩石试验规程》《GB/T 50226-2013工程岩体试验方法标准》设置粒径(1 cm、3 cm)和循环次数(20次、40次、60次、80次)两因素室内模拟试验,试验共计8个处理,每个处理重复3次,共计24次试验。冻融干湿交替条件采用烘箱和冰箱控制。

根据《SL_T264-2020水利水电工程岩石试验规程》及研究区夏秋季干湿和冬春季冻融特征,干湿状态模拟参考研究区1989—2018年干湿期(6—11月)夏秋季累年月平均最高气温,并结合当地气候条件设置干燥温度为30 ℃,湿润温度为4 ℃;冻融状态模拟依据研究区1989—2018年冻融期(12月—次年5月)冬春季累年月平均最低气温,设置冻结温度为-20 ℃,结合1989—2018年冬春季累年月平均最高气温设置溶解温度为25 ℃;干湿冻融时长根据日降雨量及最低气温等因素综合考虑设置为干燥时长为22 h,泡水溶解时长为2 h,冻结时长17 h,溶解时长为7 h;一个干湿冻融循环时长为48 h,进行80次循环,每循环20次测定相应指标。

1.2 指标测定

1.2.1 *矿质元素含量测定* 灰绿板岩淋溶液中存在多种矿质元素,其中含量最多的元素为Ca、K、Mg、S、P,这些元素是植物生长所需大量元素,对植物生长具有重要影响[22]。本文主要对这5种元素的淋溶规律释放动力学过程进行分析模拟。

冻融干湿循环过程中,每循环20次后取50 mL灰绿板岩淋溶液样品,用45 μm微孔滤膜过滤后,采用ICP-OES 720测定淋溶液中矿质元素的含量。其中,矿质元素淋溶总量为每循环20次后1 L淋溶液中Ca、K、Mg、S、P元素的含量之和(mg·L^{-1})。矿质元素累积淋溶量为矿质元素淋溶总量随循环次数增加的累积量(mg·L^{-1})。

1.2.2 *微观结构观测* 于试验前后采用扫描电镜(德国蔡司Zeiss EV0180)观察灰绿板岩表面微观形貌特征。

1.3 数据分析

(1) 各矿质元素在快速反应阶段的释放量变化量(Δy),计算公式如下:

$$\Delta y = y_{40} - y_{20} \tag{1}$$

式中:Δy 为快速反应阶段的释放变化量(mg·L^{-1});y_{40} 为循环40次时的元素累积淋溶释放量(mg·L^{-1});y_{20} 为循环20次时的元素累积淋溶释放量(mg·L^{-1})。

(2) 本文采用决定系数(R^2)、平均精度(A)对方程模拟效果进行评估,计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - \overline{y_l})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \tag{2}$$

$$A = \left\{ 1 - \sum \frac{\left| \frac{y_i - \overline{y_l}}{y_i} \right|}{N} \right\} \times 100\% \tag{3}$$

式中:y_i 为实测值(mg·L^{-1});$\overline{y_l}$ 为预测值(mg·L^{-1});$\bar{y}$ 为平均值(mg·L^{-1});N 为样本容量。A 值越大,方程预测的精度越高,当A>80%时,说明方程的预测结果可反映实际情况[23]。

(3) 参考国内外学者的研究成果,本研究拟采用动力学方程(表1)。

(4) 使用Microsoft Excel 2010软件进行数据计算与分析,Origin 2021b拟合动力学方程并绘图,

表1 动力学方程表达式

Tab. 1 Expressions of kinetic equations

方程名称	表达式	引用文献
一级动力学方程	$\ln y = a + bx$	[17]
修正的Elovich方程	$y = a + b\ln x$	[24]
双常数速率方程(Freundlich修正式)	$\ln y = a + b\ln x$	[25]
抛物线方程	$y = a + bx^{0.5}$	[26]

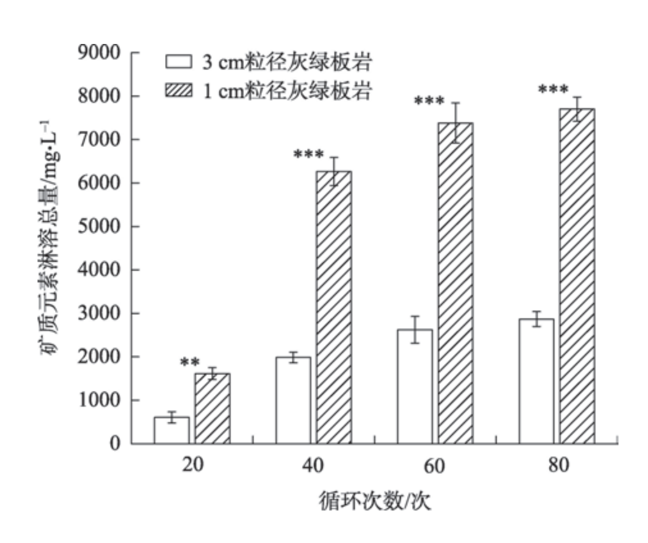
注:y 为各元素累积释放量(mg·L^{-1});x 为循环次数;a、b 为常数。下同。

PCAS软件对扫面电子显微镜图片进行分析处理。

2　结果与分析

2.1　矿质元素淋溶量变化规律

由各循环次数下矿质元素淋溶总量变化规律(图1)可知,两种粒径灰绿板岩淋溶液中矿质元素淋溶总量随循环次数增大而增大。40次、60次、80次循环后,两种粒径灰绿板岩淋溶液中矿质元素淋溶总量在0.001水平存在极显著差异,说明灰绿板岩粒径的大小在一定程度上影响其矿质元素淋溶总量。两种粒径灰绿板岩在60~80次时处在一个缓增阶段但尚未达到峰值,说明冻融干湿循环至80次时岩石内部仍有少量矿质元素未溶解释放。



注:**表示在$P<0.01$水平上差异极显著;***表示在$P<0.001$水平上差异极显著。

图1　两种粒径灰绿板岩矿质元素淋溶总量变化规律

Fig. 1　Variation rule of total leaching amount of mineral elements in grey-green slate with two particle sizes

由两种粒径灰绿板岩矿质元素累积淋溶总量变化规律(图2)可知,1 cm粒径灰绿板岩矿质元素累积淋溶总量在不同循环次数下均大于3 cm粒径,说明粒径越小越容易使岩石内部矿物溶解,导致元素水迁移能力和淋失率增大。累积淋溶量变化曲线的斜率可在一定程度反映元素的淋溶速率,在冻融干湿循环过程中1 cm粒径灰绿板岩的淋溶速率均大于3 cm粒径灰绿板岩,1 cm粒径灰绿板岩体积较小,相同循环次数下,水溶液进入1 cm粒径灰绿板岩内部孔隙和裂隙的体积较多,反之,3 cm粒径较少[27]。在冻融循环过程中1 cm粒径受冻胀力的破坏程度较强,干湿循环过程中1 cm岩石内部在水的渗流迁移中易将某些元素淋出。

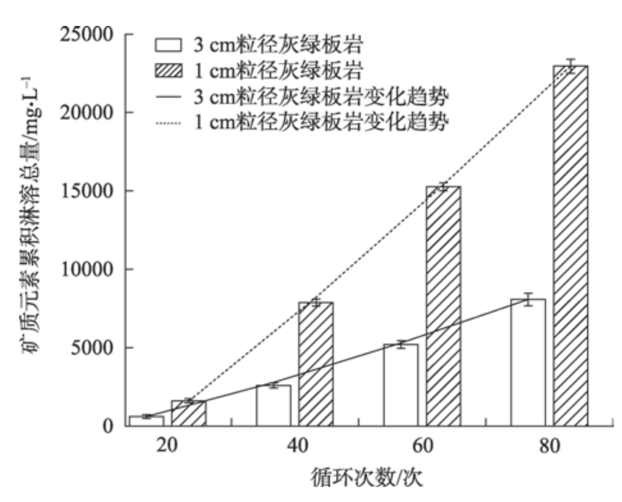


图2　两种粒径灰绿板岩矿质元素累积淋溶总量变化规律

Fig. 2　Variation rule of cumulative leaching amount of mineral elements in grey-green slate with two particle sizes

2.2　不同粒径板岩矿质元素的释放动力学特征

灰绿板岩在冻融循环干湿循环20次、40次、60次和80次时分别测定矿质元素释放量,结果见图3。Ca、K、Mg、P、S元素的动力学曲线形状大致相同,循环次数越多,各元素的释放量越大。两种粒径灰绿板岩矿质元素的释放过程可分为2个阶段:第1阶段为快速反应阶段(循环20~40次),这一阶段图中曲线斜率较大,元素释放速率较快,在干湿冻融循环初期,灰绿板岩表面可溶和易溶元素释放,使淋溶液中元素含量增大;第2阶段为趋于稳定阶段(循环40~80次),这一阶段图中曲线斜率较小,元素释放速率较第一阶段稍缓慢,可能是大部分表面易淋溶元素释放逐渐减小,元素从岩石内部的微孔隙中缓慢释放,导致矿质元素累积淋溶量趋于稳定。

对照图3可知1 cm粒径灰绿板岩中Ca、K、Mg、P、S元素的累积淋溶释放量在不同循环次数下均高于3 cm粒径灰绿板岩的累积释放量。在快速反应阶段,通过计算各矿质元素在快速反应阶段的释放量变化量(Δy)可知,1 cm粒径灰绿板岩Ca、K、Mg、P、S元素Δy分别为1172.315 mg·L^{-1}、2263.415 mg·L^{-1}、141.205 mg·L^{-1}、48.839 mg·L^{-1}、25.549 mg·L^{-1};3 cm粒径灰绿板岩Ca、K、Mg、P、S元素Δy分别为370.226 mg·L^{-1}、615.890 mg·L^{-1}、360.054 mg·L^{-1}、18.427 mg·L^{-1}、13.697 mg·L^{-1}。由以上数据及图中曲线的斜率可得出1 cm粒径灰绿板岩的各矿质元

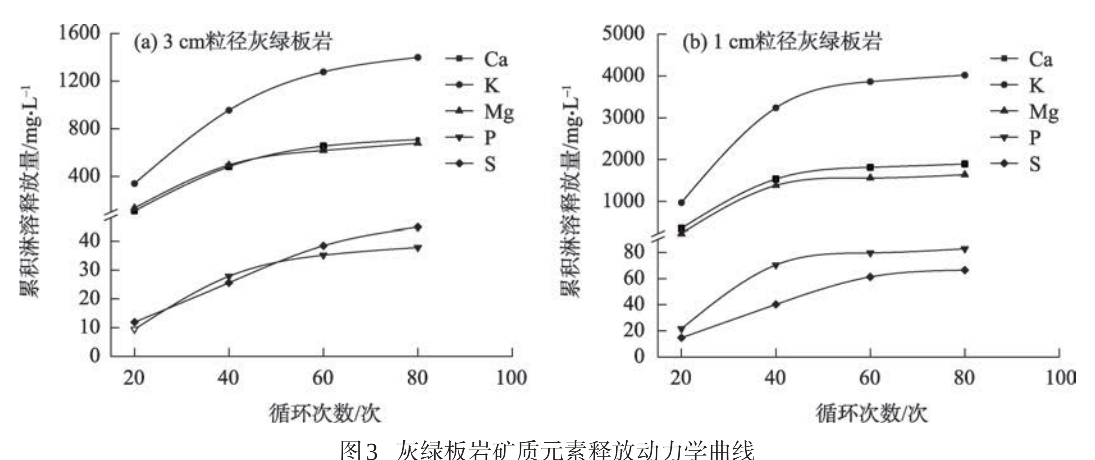


图3 灰绿板岩矿质元素释放动力学曲线

Fig. 3 Release kinetic curve of mineral elements in grey-green slate

素累积释放曲线的斜率相对于3 cm粒径灰绿板岩的斜率更大，说明初始阶段粒径越小灰绿板岩释放各矿质元素能力越大。

2.3 不同粒径灰绿板岩矿质元素的释放动力学方程模拟

国内外学者对元素释放动力学进行研究并建立与之相关的释放模型[28-31]。水岩作用下矿质元素的淋溶释放是一个复杂的物理、化学等相互作用的过程，为定量描述矿质元素的释放动力学行为，分别采用一级动力学方程、修正的Elovich方程、双常数速率方程(Freundlich修正式)、抛物线方程对矿质元素累积释放量进行拟合。

2.3.1 一级动力学方程 各矿质元素的释放动力学过程可以用释放量的对数与循环次数的线性关系来表示，一级动力学方程常用于描述体系中扩散机理较单一的过程，比如颗粒表面的扩散等[17]。采用一级动力学方程将不同粒径矿质元素累积释放量进行拟合，结果见表2。

由表2可知，3 cm粒径灰绿板岩各矿质元素累积释放量采用一级动力学方程拟合的R^2在0.756~0.919之间，均达到显著水平；1 cm粒径灰绿板岩各矿质元素累积释放量拟合的R^2在0.629~0.858之间，K、P、S元素采用一级动力学方程的拟合达到显著水平，Ca、Mg元素不显著。从A来看，两种粒径灰绿板岩中仅1 cm板岩中S元素的A高于80%，其余均未达到80%，说明该方程预测不同矿质元素的实际释放过程效果较差。

2.3.2 修正的Elovich方程 修正的Elovich方程描述体系中一系列反应机制共同作用的反应过程[32]，利用修正的Elovich方程对不同粒径矿质元素的释放动力学过程拟合，结果见表3。

从R^2来看，两种粒径灰绿板岩各矿质元素累积释放量能够较好地采用修正的Elovich方程来描述。3 cm粒径灰绿板岩矿质元素累积释放量的R^2

表2 一级动力学方程拟合

Tab. 2 Fitting of first-order kinetic equation

粒径/cm	元素	方程	决定系数(R^2)	平均精度(A)/%
3	Ca	$\ln y=5.259+0.017x$	0.767*	52.991
	K	$\ln y=6.060+0.016x$	0.811*	64.396
	Mg	$\ln y=5.326+0.016x$	0.756*	39.493
	P	$\ln y=2.528+0.015x$	0.768*	70.025
	S	$\ln y=2.418+0.018x$	0.919*	75.061
1	Ca	$\ln y=6.459+0.015x$	0.671	54.029
	K	$\ln y=7.274+0.014x$	0.694*	72.753
	Mg	$\ln y=6.291+0.015x$	0.629	62.362
	P	$\ln y=3.461+0.013x$	0.661*	68.052
	S	$\ln y=2.794+0.019x$	0.858*	85.724

注：*表示在$P<0.05$水平上差异显著；**表示在$P<0.01$水平上差异极显著。下同。

表3　修正的Elovich方程拟合

Tab. 3　Fitting of the modified Elovich equation

粒径/cm	元素	方程	决定系数(R^2)	平均精度(A)/%
3	Ca	y=−1194.561+444.033ln$x$	0.978*	82.915
	K	y=−1976.972+783.465ln$x$	0.988**	86.779
	Mg	y=−1029.610+398.601ln$x$	0.969*	80.065
	P	y=−52.029+20.999ln$x$	0.971*	88.702
	S	y=−62.433+24.301ln$x$	0.973*	91.707
1	Ca	y=−2899.032+1134.854ln$x$	0.923*	90.219
	K	y=−5543.136+2259.953ln$x$	0.932*	94.999
	Mg	y=−2681.822+1025.881ln$x$	0.895	89.520
	P	y=−107.518+45.157ln$x$	0.906*	90.292
	S	y=−104.968+39.410ln$x$	0.909*	91.695

均达到0.95以上，两种粒径矿质元素累积释放量的R^2大小为：K>Ca>S>P>Mg。修正的Elovich方程拟合3 cm粒径灰绿板岩K元素的累积释放量呈极显著相关。3 cm、1 cm粒径灰绿板岩累积释放量的A分布范围分别为：80.065%~91.707%、89.520%~94.999%，均达到80%以上，说明采用修正的Elovich方程能够用来预测两种粒径灰绿板岩矿质元素的实际释放过程。相对于1 cm粒径灰绿板岩的释放模拟，修正的Elovich方程描述3 cm粒径灰绿板岩的矿质元素累积释放过程更精准。

修正的Elovich方程可以用来描述矿质元素的淋溶过程，当x=1时，y=a，可认为方程中参数a表示矿质元素在干湿冻融循环1次后的淋溶量，也可近似认为参数a为初始淋溶量。从表3可得两种粒径灰绿板岩经过拟合后方程中的参数a均为负值，说明经过1次干湿冻融循环后灰绿板岩中的矿质元素发生了淋失但未达到淋溶量的累积。由方程$y=a+b\ln x$可得矿质元素淋溶速率$dy/dx=b/x$，说明b是影响矿质元素淋溶速率的参数。表3中所有矿质元素拟合后方程中参数b均大于1，当x>1时，b值增大，b/x也增大，dy/dx和b呈正相关；当x=1时，$dy/dx=b$，此时参数b表示x=1时的矿质元素释放速率，同时也是最大释放速率。

由$dy/dx=b/x$可知，矿质元素淋溶速率与方程中的参数b有关，当b增大时，矿质元素的淋溶速率也相对较大；说明在同一循环次数(x≥1时)，不同粒径矿质元素的淋溶速率与参数b有关，b值越大，矿质元素淋溶速率越大。由表3可得，两种粒径灰绿板岩各矿质元素淋溶采用修正的Elovich方程拟合后，同一元素不同粒径拟合后的b值存在较大差异，具体表现为同一元素粒径越小，b值越大，说明粒径小的灰绿板岩中矿质元素的淋溶释放速率越大。

2.3.3　双常数速率方程(Freundlich修正式)　双常数速率方程即是Freundlich修正式，可描述能量分布不均匀的反应过程，常用于反应过程较复杂的释放动力学过程[23]，通过双常数速率方程模拟不同粒径灰绿板岩矿质元素累积释放变化，结果见表4。

灰绿板岩各矿质元素的淋溶释放模拟采用双常数速率方程拟合均达到显著性水平，其中两种粒径S元素的释放拟合达到极显著水平，说明双常数速率方程可更好的表征S元素的累积释放过程。3 cm粒径灰绿板岩矿质元素累积释放过程拟合的R^2分布范围为0.882~0.981，均值为0.915；1 cm粒径灰绿板岩拟合的R^2分布范围为0.774~0.946，均值为0.836，可见双常数速率方程对3 cm粒径灰绿板岩矿质元素的释放过程拟合较好，可能是因为3 cm粒径灰绿板岩在干湿冻融循环过程中与水接触面积的均匀程度较1 cm粒径灰绿板岩差，板岩与水作用的强度存在差异大。

2.3.4　抛物线方程　Chute和Quirk根据基本扩散作用，导出扩散量与时间的关系式，并对于较短的扩散过程经过简化后得到现在常运用的抛物线方程[24]，该方程常用于描述由多个扩散机制控制的反应过程，最适合描述物质在颗粒内部扩散过程的动力学[33]，对于颗粒表面物质的扩散过程往往不适合[34]。

不同粒径灰绿板岩矿质元素释放过程采用抛物线方程拟合，结果见表5。采用抛物线方程拟合两种粒径灰绿板岩的R^2均大于0.8，随循环次数的增

表4 双常数速率方程拟合

Tab. 4 Fitting of the double constant rate equation

粒径/cm	元素	方程	决定系数(R^2)	平均精度(A)/%
3	Ca	$\ln y=2.639+0.914\ln x$	0.890*	66.020
	K	$\ln y=3.744+0.813\ln x$	0.926*	74.912
	Mg	$\ln y=2.964+0.828\ln x$	0.883*	55.968
	P	$\ln y=0.346+0.767\ln x$	0.895*	79.026
	S	$\ln y=-0.225+0.927\ln x$	0.981**	87.140
1	Ca	$\ln y=4.236+0.777\ln x$	0.815*	69.131
	K	$\ln y=5.197+0.728\ln x$	0.837*	83.409
	Mg	$\ln y=4.002+0.799\ln x$	0.774*	74.505
	P	$\ln y=1.512+0.683\ln x$	0.808*	78.732
	S	$\ln y=0.005+0.971\ln x$	0.946**	95.116

表5 抛物线方程拟合

Tab. 5 Fitting of parabolic equation

粒径/cm	元素	方程	决定系数(R^2)	平均精度(A)/%
3	Ca	$y=-445.764+135.948x^{0.5}$	0.940*	75.084
	K	$y=-662.617+240.866x^{0.5}$	0.958*	80.564
	Mg	$y=-354.603+121.627x^{0.5}$	0.925*	69.751
	P	$y=-16.498+6.412x^{0.5}$	0.928*	83.271
	S	$y=-22.843+7.642x^{0.5}$	0.987**	94.771
1	Ca	$y=-950.494+342.39x^{0.5}$	0.861	81.689
	K	$y=-1672.109+683.198x^{0.5}$	0.874	89.181
	Mg	$y=-910.177+308.029x^{0.5}$	0.828	82.567
	P	$y=-29.697+13.583x^{0.5}$	0.841	84.340
	S	$y=-40.156+12.306x^{0.5}$	0.968*	94.561

加,3 cm粒径灰绿板岩各矿质元素的累积释放量实际值与预测值之间有较好的相关关系。1 cm粒径灰绿板岩矿质元素的释放过程显著性较差,仅S元素为差异显著。1 cm粒径灰绿板岩采用抛物线方程拟合A均高于80%,两种粒径灰绿板岩中S元素的R^2和A很高,说明抛物线方程可表征S元素的释放动力学过程。

2.3.5 ***矿质元素释放动力学方程优选*** 不同矿质元素的性质导致其在干湿冻融循环过程中释放的动力学机制有所不同。从拟合的A来评价,Ca、Mg、K、P元素累积释放过程的方程拟合效果依次均为:修正的Elovich方程>抛物线方程>双常数速率方程>一级动力学方程。Ca、K、Mg、P这4种元素的释放模型与修正的Elovich方程拟合较好,R^2较高,且进行F检验发现函数拟合的显著水平较高。通常Elovich方程描述活化能变化较大的反应过程,说明干湿冻融循环过程中这4种元素从灰绿板岩淋溶释放的过程中活化能变化较大且相对较复杂。双常数速率方程和抛物线方程均可较好的拟合S元素的累积释放过程。

两种粒径灰绿板岩的元素累积淋溶释放动力学方程拟合优劣均呈现修正的Elovich方程>抛物线方程>双常数速率方程>一级动力学方程,修正的Elovich方程描述灰绿板岩的矿质元素释放更能反映累积释放量随时间的变化趋势,即用修正的Elovich方程可以预测灰绿板岩在某一循环次数下的累积释放量或者矿质元素的供给量。

3 讨论

许多学者在研究岩石风化过程中发现岩石内部元素会发生一定程度的淋溶并改变土壤元素平衡[35-36],但关于不同粒径灰绿板岩中矿质元素的释放规律鲜有报道。本文通过研究发现经过80次冻融干湿循环后1 cm粒径灰绿板岩矿质元素淋失量

大于3 cm粒径，两种粒径灰绿板岩经历干湿冻融循环后表面微观结构如图4所示，1 cm粒径灰绿板岩表面的碎屑颗粒、微裂隙数量明显多于3 cm粒径。通过PCAS软件对板岩表面微观结构分析计算得出1 cm、3 cm粒径灰绿板岩的孔隙率分别为28.81%、22.72%，孔隙越多可为水与各种矿物之间提供反应的机会越多，且本身比表面积较大，更易于矿物元素的溶解释放[37]，使元素淋溶量增大。

本文通过对不同动力学方程拟合后得出Ca、K、Mg、P元素的累积释放最优动力学方程为修正的Elovich方程。其中修正的Elovich方程最能体现K元素的累积释放过程，R^2达到0.93以上，与王瑾等[38-39]的研究结果大致相同。修正的Elovich方程能较好地描述元素的累积释放过程可能是由于灰绿板岩的矿物成分中云母和长石含量相对较多，云母类矿物一般为2:1型层状结构，对层间K元素的束缚能力较弱，使K元素与离子半径和水化能较大的Ca^{2+}进行交换，或被Na^+置换[40]等增加反应过程的复杂性[38]；Ca相对活泼，干湿冻融循环过程中Ca元素既可能发生在斜长石中与Na元素的类质同像置换，还会以碳酸盐的形式溶解于水中等复杂反应[22]；在灰绿板岩中Mg元素主要来源于绿泥石中，通常以与Cl^-化合反应或与SO_4^{2-}相结合的方式溶解释放，在碱性环境中镁碳酸盐与钙碳酸盐还会沉淀形成钙与镁的复盐[41]；冻融干湿循环过程中P元素的行为与岩石中磷矿物的种类和这些矿物在风化溶解时的溶解度有关，同时灰绿板岩中粘土矿物对P的吸附作用还影响着冻融循环过程中P元素的释放浓度[41]。由此可见，Ca、K、Mg、P元素在冻融干湿循环过程中的淋溶释放是个复杂的反应过程，因此可采用修正的Elovich方程来描述各矿质元素的释放动力学过程。

采用修正的Elovich方程可以预测不同粒径板岩在某一循环次数下的矿质元素释放量，有助于预测不同循环次数（压砂年限）的矿质元素供给量，再结合不同作物不同生育期对各矿质元素的需求量，便可通过调节灌水频次等来满足作物所需矿质元素的含量，做到改善压砂地土壤矿质元素平衡的同时为作物提供合适的矿质元素，做到压砂地土壤矿质元素丰缺调控与作物营养调控相结合。

4　结　论

（1）干湿冻融作用下灰绿板岩矿质元素的释放有快速反应、趋于稳定释放2个阶段，其中快速反应

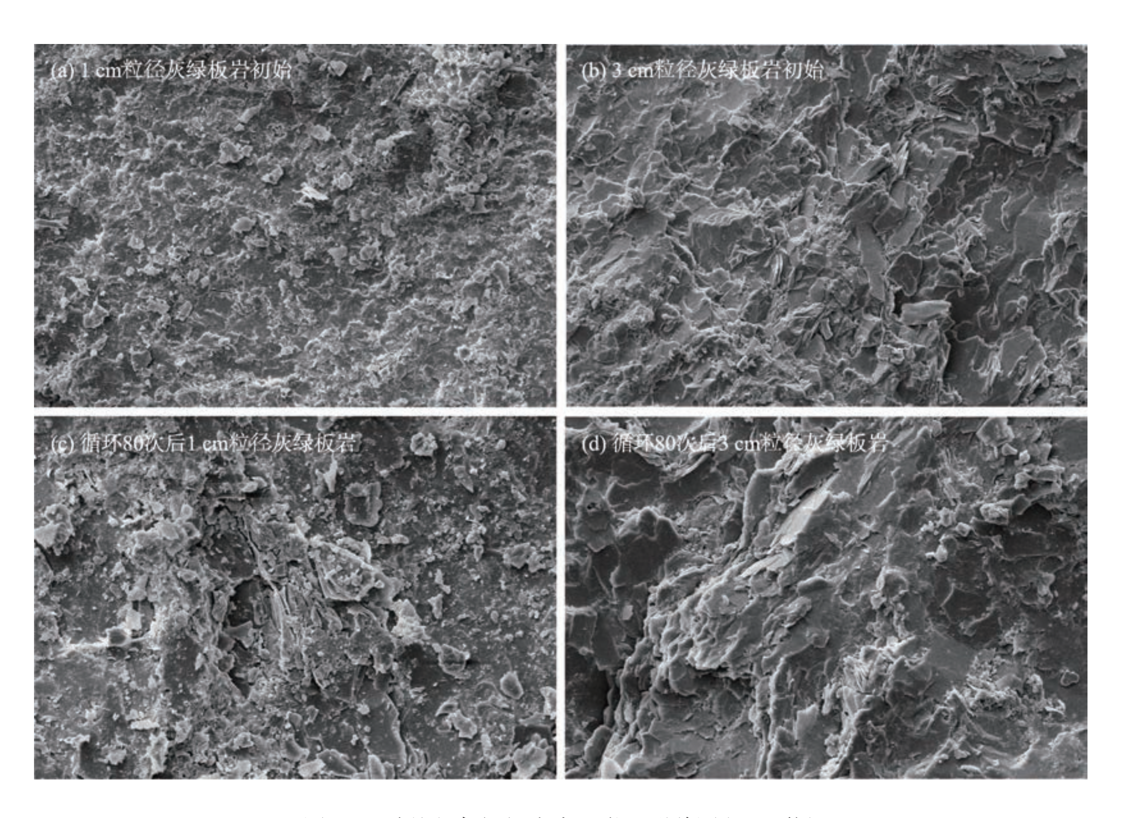


图4　两种粒径灰绿板岩表面微观形貌图（1000倍）

Fig. 4　Surface microscopic morphology of gray-green slate with two particle sizes (1000 times)

阶段1 cm粒径灰绿板岩的释放速率高于3 cm粒径灰绿板岩的释放速率。

(2) 灰绿板岩粒径越小,颗粒比表面积越大,与水接触越充分,岩石表明可溶性元素易流失,导致其矿质元素的淋溶释放量越大。因此,在调控压砂地土壤元素平衡时可适当考虑覆砂砾石的粒径大小分布。

(3) 修正的Elovich方程能更好地描述灰绿板岩的累积释放特征,其R^2和A分别为:0.895~0.988和80.065%~94.999%,均显著相关,说明干湿冻融作用下矿质元素的释放过程是由多个因素控制的复杂反应过程。

参考文献(References)

[1] 李王成, 王霞, 刘明安, 等. 压砂砾石水-岩作用下元素释放规律[J]. 排灌机械工程学报, 2018, 36(10): 995-999. [Li Wangcheng, Wang Xia, Liu Ming'an, et al. Elements release laws of water and mulched gravel interaction[J]. Journal of Drainage and Irrigation Machinery Engineering, 2018, 36(10): 995-999.]

[2] 刘学智. 宁夏中部干旱带降雨和砂土混合覆盖对压砂地土壤水分蒸发的影响[D]. 银川: 宁夏大学, 2018. [Liu Xuezhi. Effects of rainfull and gravel-soil covered on soil water evaporation in gravel-mulched land of Ningxia central arid region[D]. Yinchuan: Ningxia University, 2018.]

[3] 李王成, 王帅, 王兴旺. 砂田抑制蒸发功能随覆砂年限的演变规律[J]. 灌溉排水学报, 2019, 38(3): 83-89. [Li Wangcheng, Wang Shuai, Wang Xingwang. Service life of the gravel-sand mulch in reducing soil evaporation[J]. Joural of Irrigation and Drainage, 2019, 38(3): 83-89.]

[4] 谭军利, 王西娜, 田军仓, 等. 不同微咸水灌水量条件下覆砂措施对土壤水盐运移的影响[J]. 农业工程学报, 2018, 34(17): 100-108. [Tan Junli, Wang Xi'na, Tian Juncang, et al. Effect of gravel-sand mulching on movements of soil water and salt under different amounts of brachish water[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(17): 100-108.]

[5] 刘民安, 董亚萍, 李晨, 等. 冻融干湿循环条件下压砂砾石损伤过程[J]. 农业工程学报, 2021, 37(1): 176-187. [Liu Min'an, Dong Yaping, Li Chen, et al. Damage process of gravel- sand under freeze-thaw-dry-wet cycle[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2021, 37(1): 176-187.]

[6] 贾振江, 赵广兴, 李王成, 等. 宁夏中部干旱带砂土混合覆盖下土壤蒸发估算[J]. 水土保持学报, 2022, 36(2): 219-227. [Jia Zhenjiang, Zhao Guangxing, Li Wangcheng, et al. Estimation of soil evaporation under mixed sand cover in sandy land in arid regions of central Ningxia[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2022, 36(2): 219-227.]

[7] 赵文举, 李晓萍, 范严伟, 等. 西北旱区压砂地土壤水分入渗规律研究[J]. 土壤通报, 2016, 47(1): 150-155. [Zhao Wenju, Li Xiaoping, Fan Yanwei, et al. A study on soil water infiltration of gravel-mulched field in northwestern arid area[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2016, 47(1): 150-155.]

[8] 王菲, 王建宇, 王幼奇. 宁夏荒地压砂年限与土壤理化性质研究[J]. 北方园艺, 2014(13): 181-185. [Wang Fei, Wang Jianyu, Wang Youqi. Study on sand- mulching years and soil physicochemical properties of wasteland in Ningxia[J]. Northern Horticulture, 2014 (13): 181-185.]

[9] 马波, 田军仓, 沈晖, 等. 压砂地西瓜光合作用干物质及产量水氮耦合模型及验证[J]. 农业工程学报, 2016, 32(20): 129-136. [Ma Bo, Tian Juncang, Shen hui, et al. Dry matter and yield as well as water-N coupling model of watermelon in gravel mulched field and its validation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2016, 32(20): 129-136.]

[10] Shan Y, Wang W F, Qin Y, et al. Multivariate analysis of trace elements leaching from coal and host rock[J]. Groundwater for Sustainable Development, 2019(8): 402-412.

[11] Leslie L B, Owen K N. Geochemistry and mineralogy of a saprolite developed on Columbia River Basalt: Secondary clay formation, element leaching, and mass balance during weathering[J]. American Mineralogist, 2017, 102(8): 1632-1645.

[12] 田密, 王志华, 白荣杰, 等. 长白山区暗棕壤成土作用地球化学特征[J]. 世界地质, 2014, 33(3): 695-701. [Tian Mi, Wang Zhihua, Bai Rongjie, et al. Geochemistry of pedogenesis of dark brown soil in Changbai Mountain area[J]. World Geology, 2014, 33 (3): 695-701.]

[13] 王振耀. 广西龙州喀斯特地区碳酸盐岩风化成土作用中Cd元素的行为研究[D]. 南宁: 南宁师范大学, 2019. [Wang Zhenyao. Behavior of element Cd in weathering pedogenesis of carbonate rocks in Karst area of Longzhou Guangxi[D]. Nanning: Nanning Normal University, 2019.]

[14] 李王成, 赵研, 王帅, 等. 宁夏压砂地砾石元素淋溶影响因素研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(19): 152-159. [Li Wangcheng, Zhao Yan, Wang Shuai, et al. Influencing factors of element leaching of compressed gravel in Ningxia[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(19): 152-159.]

[15] 窦琳. 风化作用下煤矸石中重金属释放的地球化学效应[D]. 西安: 长安大学, 2015. [Dou Lin. Geochemistry of heavy metals release in coal gangue during weathering[D]. Xi'an: Chang'an University, 2015.]

[16] 王继纲, 马启敏, 刘茜, 等. 渤海湾北部海域沉积物重金属Cu、Zn释放及动力学研究[J]. 海洋湖沼通报, 2007, 111(1): 69-73. [Wang Jigang, Ma Qimin, Liu Qian, et al. Release and kinetcis of Cu, Zn from alongshore seabed sediments[J]. Transactions of Oceanology and Limnology, 2007, 111(1): 69-73.]

[17] 黎晓霞, 张珞平, 蔡河山. 草酸作用下海洋疏浚物中Cr的释放动力学研究[J]. 工业安全与环保, 2012, 38(3): 55-58. [Li Xiaox-

ia, Zhang Luoping, Cai Heshan. Study on the release kinetics of Cr from marine dredged materials with oxalate acid[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2012, 38(3): 55-58.]

[18] Pan Y, Wu G, Zhao Z, et al. Analysis of rock slope stability under rainfall conditions considering the water-induced weakening of rock [J]. Computers and Geotechnics, 2020, 128: 103806, doi: 10.1016/j.compgeo.2020.103806.

[19] Basu A, Celestino T B, Bortolucci A A. Evaluation of rock mechanical behaviors under uniaxial compression with reference to assessed weathering grades[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2009, 42(1): 73-93.

[20] Wang P, Xu J, Liu S, et al. Static and dynamic mechanical properties of sedimentary rock after freeze-thaw or thermal shock weathering[J]. Engineering Geology, 2016, 210: 148-157.

[21] Fang Q, Hong H, Algeo T J, et al. Microtopography-mediated hydrologic environment controls elemental migration and mineral weathering in subalpine surface soils of subtropical monsoonal China[J]. Geoderma, 2019, 344: 82-98.

[22] 王洁, 李王成, 董亚萍, 等. 宁夏中部干旱带压砂砾石矿质元素淋溶规律[J]. 东北农业大学学报, 2021, 52(2): 60-69. [Wang Jie, Li Wangcheng, Dong Yaping, et al. Leaching regularity of mineral elements of mulched gravel in arid zone of central Ningxia[J]. Journal of Northeast Agricultural University, 2021, 52(2): 60-69.]

[23] 李晨, 李王成, 董亚萍, 等. 宁夏中部干旱带老压砂地枣树生物量模型研究[J]. 安徽农业大学学报, 2020, 47(1): 161-166. [Li Chen, Li Wangcheng, Dong Yaping, et al. Study on biomass model of jujube trees in old gravel-mulched field in the arid zone of central Ningxia[J]. Journal of Anhui Agricultural University, 2020, 47 (1): 161-166.]

[24] 魏俊峰, 吴大清, 彭金莲, 等. 污染沉积物中重金属的释放及其动力学[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 127-130. [Wei Junfeng, Wu Daqing, Peng Jinlian, et al. Release and kinetics of heavy metals from the contaminated sediments[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2003, 12(2): 127-130.]

[25] 王翼文. 模拟酸雨条件下硫化矿尾矿中重金属的溶出特性及其固化研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020. [Wang Yiwen. Study on leaching characteristics and cure of heavy metals from sulfide ore tailings under simulated acid rain[D]. Nanning: Guangxi University, 2020.]

[26] Chute J H, Quirk J P. Diffusion of potassium from mica-like clary minerals[J]. Nature, 1967, 213(5081): 1156-1157.

[27] Scrivano S, Gaggero L, Aguilar J G. An experimental investigation of the effects of grain size and pore network on the durability of Vicenza stone[J]. Rock Mechanics and Rock Engineering, 2019, 52 (9): 2935-2948.

[28] 陈兴财, 张丰松, 童心, 等. 畜禽粪便冻融作用后磷形态分布及其释放特征[J]. 环境科学学报, 2019, 39(5): 1617-1625. [Chen Xingcai, Zhang Fengsong, Tong Xin, et al. Form distribution of phosphorus and its release after freeze-thaw process of animal manure[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2019, 39(5): 1617-1625.]

[29] 刘慧, 栗杰, 贺云龙, 等. 外源低分子量有机酸对土壤钙、磷释放动力学特性的影响[J]. 北方园艺, 2016(23): 163-167. [Liu Hui, Li Jie, He Yunlong, et al. Effect of exogenous low molecular weight organic acids on soil calcium, phosphorus release kinetics characteristics[J]. Northern Horticulture, 2016(23): 163-167.]

[30] Sarkar A, Saha M, Saha J K, et al. Comparative assessment of P adsorption, release kinetics, enzymatic activities of weathered fly ash amended texturally different soils[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022,19(3): 2089-2106.

[31] Ghasemi F R, Paridar Z, Ronaghi A. The role of low molecular weight organic acids in release kinetics of zinc and cadmium in polluted calcareous soil in the presence of fish scales derivatives [J]. Chemistry and Ecology, 2021, 37(1): 50-63.

[32] Yan J, Fischel M, Chen H, et al. Cadmium speciation and release kinetics in a paddy soil as affected by soil amendments and flooding-draining cycle[J]. Environment Pollution, 2021, 268: 115944-115953.

[33] 刘金辉. 离子型稀土矿土壤重金属迁移转化机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019. [Liu Jinhui. Study on the migration and transformation mechanism of heavy metals in ionic rare earth ore soil [D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2019.]

[34] 涂从. 土壤体系中的化学动力学方程及其应用[J]. 热带亚热带土壤科学, 1994(3): 175-182. [Tu Cong. Equations of chemical kinetics and their application to soil system[J]. Ecology and Environmental Sciences, 1994(3): 175-182.]

[35] 宋照亮, 张浩, 罗维均, 等. 关键带土壤演化及其控制机制研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2020, 39(1): 24-29, 4. [Song Zhaoliang, Zhang Hao, Luo Weijun, et al. Soil evolution and its controlling mechanisms in a critical zone[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2020, 39(1): 24-29, 4.]

[36] Wang S J, Ji H B, Ouyang Z Y, et al. Preliminary study on weathering and pedogenesis of carbonate rock[J]. Science in China Series D: Earth Sciences, 1999, 42(6): 572-581.

[37] Israeli Y, Emmanuel S. Impact of grain size and rock composition on simulated rock weathering[J]. Earth Surface Dynamics, 2018, 6 (2): 319-327.

[38] 王瑾, 李小坤, 鲁剑巍, 等. 不同酸提取条件下几种含钾矿物中钾释放动力学研究[J]. 中国农业科学, 2012, 45(22): 4643-4650. [Wang Jin, Li Xiaokun, Lu Jianwei, et al. Study on potassium release kinetics of several K-bearing minerals by sequential extraction of different acid solution[J]. Scientia Agricultura Sinica, 2012, 45(22): 4643-4650.]

[39] 郭小雪, 刘可星, 王瑶, 等. 活化钾矿的钾释放动力学研究[J]. 华南农业大学学报, 2015, 36(6): 62-67. [Guo Xiaoxue, Liu Kexing, Wang Yao, et al. Kinetics of potassium release of activated insoluble potassium ores[J]. Journal of South China Agricultural University, 2015, 36(6): 62-67.]

[40] 沈钦华, 王火焰, 周健民, 等. 含钾矿物中钾的释放及其与溶液

环境中离子种类的关系[J]. 土壤, 2009, 41(6): 862−868. [Shen Qinhua, Wang Huoyan, Zhou Jianmin, et al. Dynamic release of potassium from potassium bearing minerals as affected by ion species in solution[J]. Soil, 2009, 41(6): 862−868.]

[41] 刘英俊, 曹励明, 李兆麟, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984, 22−26, 442−447. [Liu Yingjun, Cao Liming, Li Zhaolin, et al. Elemental geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984, 22−26, 442−447.]

Mineral element release characteristics and release models for gray-green slate under alternating freeze-thaw and dry-wet conditions

WANG Jie[1], LI Wangcheng[1,2,3], MU Min[1], DONG Yaping[1]

(1. School of Civil and Hydraulic Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, Ningxia, China; 2. Engineering Research Center for Efficient Utilization of Modern Agricultural Water Resources in Arid Regions, Ministry of Education, Yinchuan 750021, Ningxia, China; 3. State Key Laboratory of Land Degradation and Ecological Restoration in Northwest China, Yinchuan 750021, Ningxia, China)

Abstract: In response to the problems of soil fertility decline in gravel-mulched land in the arid zone of central Ningxia Hui Autonomons Region, China and unclear leaching and release rules of gray-green slate mineral elements, this study conducted an indoor simulated freeze-thaw and dry-wet cycle experiment of gray-green slate, used the modified Elovich equation, parabolic equation, double constant rate equation, and first-order kinetic equation to fit the cumulative release curve of each mineral element, and study the release kinetic characteristics and optimal fitting kinetic equation of slate with different particle sizes under the action of dry-wet freeze-thaw cycles. The results show that the total leaching of mineral elements in the leaching solution of the gray-green slates of two-grain sizes increases with the number of cycles, and the cumulative total leaching of mineral elements and leaching rate of 1 cm grain size slate are greater than those of 3 cm grain size slate at different cycle times. The release of mineral elements from the gray-green slate was a physical and chemical process controlled by multiple factors, and the release process could be roughly divided into the rapid reaction stage and the reaction to the equilibrium stage. The supply of Ca, K, Mg, and P elements in the gravel-mulched land soil was best predicted by the modified Elovich equation, and the parabolic equation was most suitable for describing the release pattern of S elements. The findings of this study could serve as a decision reference for soil fertility regulation of dry farmlands in the arid zone of central Ningxia.

Key words: freeze-thaw and dry-wet cycle; gray-green slate; mineral element; leachate release